

§ 研究简报 §
§ § § § § § § § § §

表面化学镀对贮氢合金 $\text{MmNi}_{3.8}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ 性能的影响

张允什 陈 军 陈有孝 王 达

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

在贮氢合金 $\text{MmNi}_{3.8}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ (Mm 为混合稀土) 粉末表面分别进行化学镀 Cu、Co、Ni、Ni-Co、Ni-Sn、Ni-W。结果表明不同化学镀对合金贮氢性能有很大影响。

关键词: 贮氢合金 化学镀 贮氢性能

前 言

用贮氢材料制作镍氢电池的负极, 高效率地实现能量转化, 已成为氢能利用和新型化学电源研究的重要方面^[1, 2]。但在反复充放电过程中, 贮氢合金发生的粉化及表面氧化引起电极的放电容量下降, 也就缩短了电池的使用寿命^[3, 4]。为了克服上述缺点, 提出的一种改进方法是在贮氢合金粉末表面化学镀一层 Cu 或 Ni^[5, 6]。本文首次研究了一系列化学镀对贮氢合金 $\text{MmNi}_{3.8}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ 性能的影响。

实 验 部 分

一. 化学镀

将贮氢合金 $\text{MmNi}_{3.8}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ 机械粉碎至 300—400 目, 然后分别进行化学镀 Cu、Co、Ni、Ni-Co、Ni-Sn、Ni-W。用高频电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)测定化学镀前后组成合金元素的含量。用扫描电镜(SEM)观察贮氢合金化学镀前后的表面形貌。

二. 电极性能

用 3% 的聚乙烯醇溶液将上述化学镀后合金粉调匀, 涂于泡沫镍中, 自然干燥后压片即成所测电极。检测电极容量时采用三电极法, 即以 0.1C (按 250mAh/g 计) 充电 15 小时, 0.2C 放电, 截止电压相对于 Hg/HgO 参比电极为 -0.740V, 电解液为 $6\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KOH 溶液。检测电极寿命时以 0.2C 充电 5 小时, 0.2C 放电 4 小时进行循环。

结 果 与 讨 论

化学镀后合金经 ICP 分析, 所镀元素含量见表 1。合金电极容量与循环寿命关系见表 2。可以看出合金经化学镀后, 增重量均在 14.2—15.0% 之间, 除镀 Cu 层为纯 Cu 外, 其余镀层中均含有 P, 且含 P 量在 4.2—4.8%。此时 P 以晶态形式存在⁽⁷⁾。

表 1 ICP 对镀层合金分析

Table 1 Alloy Analysis by ICP

chemical coating layer	increment (wt%)	element content in the chemical coating layer			
		Co	Sn	W	P
Cu	15.0				
Co	14.8				4.2
Ni	14.2				4.6
Ni-Co	14.8	10.9			4.4
Ni-Sn	14.6		6.4		4.8
Ni-W	14.5			5.8	4.8

表 2 合金电极容量与寿命(A₁ 为合金)

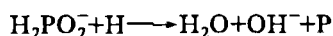
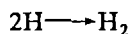
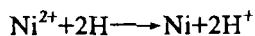
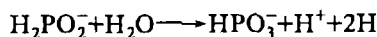
Table 2 Discharge Capacity and Cycle Life of the Alloy Electrodes

cycle life		5	50	100	200	C ₂₀₀ / C ₅
discharge capacity	A ₁ -Cu	251.2	209.7	175.9	108.0	0.43
	A ₁ -Co	249.8	210.4	174.8	112.2	0.45
	A ₁ -Ni	250.4	248.0	246.1	240.2	0.96
	A ₁ -Ni-Co	249.6	247.1	244.9	239.5	0.96
	A ₁ -Ni-Sn	249.8	247.7	245.9	239.6	0.96
	A ₁ -Ni-W	250.2	248.0	245.6	239.0	0.95

电极性能测试表明不同合金电极容量衰减速率不一样, 这主要在于合金经化学镀后, 在碱性溶液中的耐腐蚀性及抗氧化能力的差异而引起。由于化学镀铜时, 采用甲醛作还原剂, 因而所镀铜为纯铜。在强碱性电解液中经反复充放电, 铜可能被氧化成 Cu₂O, 然后形成 CuO₂²⁻ 进入 KOH 溶液中, 充电时又以 Cu 形式在电极表面析出, 这样反复进行, 没有使 Cu 很好地起到保护作用, 从而使内层合金被氧化, 逐步降低了合金电极容量。

在化学镀 Co、Ni、Ni-Co、Ni-Sn、Ni-W 过程中, 发现化学镀 Co 要难于进行一些。这可能造成化学镀 Co 层没有很好地将合金包覆住; 同时化学镀 Co 时, 镀层中含 P 量最小。这两者使化学镀 Co 合金抗氧化能力下降。而化学镀 Ni、Ni-Co、Ni-Sn、Ni-W 则能很好地包覆住合金, 从而使它们合金电极循环寿命良好。

在化学镀 Co、Ni、Ni-Co、Ni-Sn、Ni-W 过程中, 均有 H₂ 产生, 以镀 Ni 为代表:



在反应时即首先产生原子氢, 然后活泼的原子氢将 Ni^{2+} 还原为金属 Ni, 同时有少量的 P 析出, 并沉积到镀件表面上形成 Ni—P 合金层; 另一方面, $\text{MmNi}_{3.8}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ 等贮氢合金也会同时发生吸收氢的过程, 合金可能粉化而造成镀层不够均匀(图 1)。这也是造成合金电极在碱性条件下充放电稳定性有差异的原因。

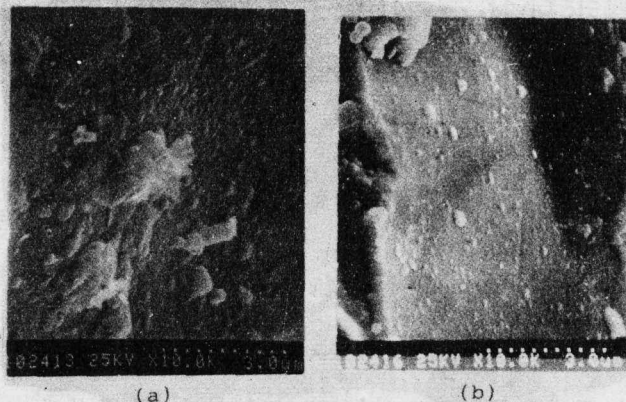


图 1 扫描电镜分析

Fig.1 SEM analysis of the alloy

(a) Cu—coated (b) Ni—coated

参 考 文 献

- [1] Heuts et al., US Patent 4, 702, 978.
- [2] 八六三 AA 型镍氢化物二次电池项目技术鉴定会, 北京 1991 年 12 月 7 日.
- [3] 大角泰章著, 金属氢化物的性质与应用, 化学工业出版社(1990).
- [4] Goodel, P.D.et al., *J.Less-Common Met.*, **99**, 14(1984).
- [5] Ishikawa, H., Ogiro, K.et al., *J.Less-Common Met.*, **107**, 105(1985).
- [6] Nobuaki, C.et al., JP 61, 163, 569.
- [7] 周荣廷, 化学镀镍原理与工艺, 国防工业出版社(1975).

EFFECT OF MICROENCAPSULATION ON THE PROPERTIES OF $\text{MmNi}_{3.8}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ HYDROGEN STORAGE ALLOY

Zhang Yunshi Chen Jun Chen Youxiao Wang Da

(Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Hydrogen storage alloy $\text{MmNi}_{3.8}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ (Mm is mischmetal) is microencapsulated, with Cu, Co, Ni, Ni—Co, Ni—Sn or Ni—W by chemical coating. The results show that the coatings have great effect on the hydrogen storage properties of this alloy.

Keywords: hydrogen storage alloy chemical coating hydrogen storage property